Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физикотехнический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Центр физики наногетероструктур

Лаборатория оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью

Березина Дарья Сергеевна

Научный доклад

Разработка технологий плазменного травления и создания различных контактов к гетероструктурам широкозонных полупроводников для оптоэлектронных приборов среднего ультрафиолетового диапазона

> Направление подготовки: 03.06.01 – физика и астрономия Специальность: 1.3.11 – физика полупроводников

> > Санкт-Петербург 2024 г.

Научный руководитель: Жмерик Валентин Николаевич Доктор физико-математических наук, Главный научный сотрудник лаборатории Оптики кристаллов и гетероструктур с экстремальной двумерностью ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Рецензент: Сахаров Алексей Валентинович Кандидат физико-математических наук Старший научный сотрудник лаборатории Физики полупроводниковых гетероструктур

Зецензент: Зубков Василий Иванович Доктор физико-математических наук Зам. Кафедры по научной работе СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

Оглавление

Общая характеристика работы	4
Введение	4
Цель научного исследования	4
Задачи научного исследования	4
Научная новизна и практическая значимость работы	4
Апробация работы	5
Основное содержание работы	5
Глава 1. Диоды с барьером Шоттки. Особенности диодов на основе гетероструктур AlGaN	5
1.1. Разработка технологии омических контактов к Al _x Ga _{1-x} N с высоким содержанием Al (x>0.6)	7
1.1.1 Оптимизация температуры и времени вжигания контакта Ti/Al/Ti/Au	. 11
1.1.2 Оптимизация толщины Al в контакте Ti/Al/Ti/Au	. 13
Глава 2. Разработка технологии формирования 3D-2D гетерострукту монослойными квантовыми ямами GaN/AIN методом двухстадийног плазменного и химического травления	ирс го 14
2.1 Реактивное ионное плазмо-химическое травление	. 17
2.2 Разработка химического травление AIN	. 21
2.3 Измерения спектров фотолюминесценции наноколонн с одиночными квантовыми ямами	23
Заключение	. 24
Список публикаций по теме работы	. 26
Список литературы	. 27

Общая характеристика работы

РАБОТА СОДЕРЖИТ 28 СТРАНИЦ, 12 РИСУНКОВ, 16 ИСТОЧНИКОВ

Введение

На современном рынке электроники соединения нитрида с галлием и аллюминием уже заняли прочные позиции и нашли свое применение в целом ряде отраслей, в производстве спутниковых систем связи, радиолокационных станциях, безпроводной электроники и т.д., вытесняет аналогичные приборы, созданные на основе кремния и арсенида галлия.

Основным преимущество AlGaN перед остальными распространенными материалами – широкий диапазон ширины запрещенной зоны от 3,4 эВ до 6 эВ против 1,1 эВ у кремния и 1,4 эВ у арсенида галлия.

Для создания оптоэлектронных приборов с рабочей длиной волны менее 270 нм в последнее время все больший интерес вызывают твердые растворы $Al_xGa_{1-x}N$, так как благодаря изменению состава такого раствора (x = 0,1 – 1) можно управлять длинноволновой границей фоточувствительности от 360 до 200 нм.

Цель научного исследования

Развитие твердотельной элементной базы для ультрафиолетовой оптоэлектроники среднего ультрафиолетового диапазона (с длиной волны менее 330 нм) на основе полупроводниковых широкозонных соединений.

Задачи научного исследования

В настоящей работе ставились задачи по разработки постростовых технологий создания омических контактов к AlGaN с высоким содержанием аллюминия. И изготовление трехмерных нанообъектов постростовыми методами плазмо-химического и химического травления.

Научная новизна и практическая значимость работы

Необходима разработка технологии для изготовления солнечно-слепых фотодиодов. Так же необходима технология изготовления источников одиночных фотонов УФ-С диапазона.

Апробация работы

- Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г.
- Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 18–22 октября 2021 г.
- 7-я Научная конференция Российский форум «Микроэлектроника-2021», Республика Крым, г.Алушта, 03-09 октября 2021г.
- 4) II международная научно-техническая конференция «Опто-, микро- и СВЧэлектроника-2022», г.Минск, Беларусь, 21-23 сентября 2022г.
- 5) XXIV Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 28 ноября – 02 декабря 2022г.
- XXVI Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника», г. Нижний Новгород, 14-17 марта 2022г.
- 7) 9-я научная конференция «ЭКБ и электронные модули», форум «Микроэлектроника 2023», Федеральная территория «Сириус», 9-14 октября 2023
- Молодежная конференция по физике полупроводников «Зимняя школа 2024», Санкт-Петербург, 29 февраля – 04 марта 2024г.

Основное содержание работы

Глава 1. Диоды с барьером Шоттки. Особенности диодов на основе гетероструктур AlGaN

Солнечно-слепые УФ-фотоприемники с чувствительностью в диапазоне длин волн менее 290 нм необходимы для многих применений в УФспектроскопии, оптической связи и приборах детектирования УФ-излучения. В этих фотоприемниках используются, как правило, слои AlGaN с высоким содержанием алюминия (>60мол%), легирование которых примесями р-типа является сложной проблемой. Поэтому изготовление солнечно-слепых p-i-n фотодиодов проблематично и альтернативные фотодиоды с барьером Шоттки (ДШ), в которых используются лишь n-легированные слои, являются одним из наиболее перспективных типов таких фотоприемников [1].

В контактах металлов (Ni, Pt, Au etc.) с большой работой выхода электронов (Φ_M) к AlGaN с относительно небольшим сродством электронов (X) ($\Phi_M > X$) на границе металл-AlGaN возникает обедненный слой, который выступает в качестве потенциального барьера для электронов (Барьер Шоттки). В зависимости от высоты и ширины барьера транспорт заряда через контакт может осуществляться за счет термоэлектронной, термополевой или полевой (туннелирование) эмисии электронов. При концентрации свободных электронов более 10²⁰ см⁻³ глубина обедненного слоя на границе металлполупроводник становится достаточно малой, чтобы транспорт электронов счет туннелирования. При туннельном механизме осуществлялся за прохождения электронов через барьер Шоттки в контакте металлполупроводник сопротивление поверхности достаточно мало, чтобы использовать такой контакт в качестве омического. Все перечисленные механизмы проводимости являются нелинейными. Высота барьера Шоттки определяется как разность между работой выхода электронов из металла и сродством электронов (Φ_M - X) [2]. На рис. 1 приведена зонная диаграмма контакта металл-полупроводник при отсутствии внешнего потенциала (а), при прямом смещении (б) и при обратном смещении (в). При нулевом смещении поток основных носителей заряда из полупроводника в металл ограничивается величиной потенциального барьера Ф_{П-М} Приложение прямого смещения к переходу Шоттки снижает Ф_{П-М}, давая возможность протекать току основных носителей. Приложение отрицательного смещения к переходу Шоттки увеличивает величину Ф_{П-М}, прерывая ток электронов. При этом обратный ток будет состоять из неосновных носителей заряда, концентрация которых в полупроводнике низка.

Главным отличием фотодиодов Шоттки от диодов на p-n переходе является отсутствие токов неосновных носителей заряда, что исключает процесс их накопления и рассасывания. Это снижает время переключения



Рис. 1 Зонная диаграмма контакта металл-полупроводник при отсутствии внешнего потенциала (а), при прямом смещении (б) и при обратном смещении (в) фотодиодов Шоттки, и основным фактором, ограничивающим частотные свойства этих приборов, служит барьерная емкость. Также диоды Шоттки обладают меньшим прямым напряжением вследствие меньшей высоты потенциального барьера, а также лучшей теплоотдачи через металлический контакт, что снижает общую температуру перехода и повышает возможную нагрузку.

В настоящей работе развиваются основные посторостовые технологии изготовления солнечно-слепых фотодиодов на основе контакта Шоттки Ni/Au к эпитаксиальному слою твердого раствора Al_{0.55}Ga_{0.35}N:Si, выращенного на темплейте Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si⁺/AlN/c-Al₂O₃ с омическим контактом Ti/Al/Ti/Au. Для изготовленных фотодиодов демонстрируется высокая спектральная чувствительность (51 мA/Bt) на длине волны ~270 нм.

1.1. Разработка технологии омических контактов к Al_xGa_{1-x}N с высоким содержанием Al (x>0.6)

Из-за ионной природы связей в III-V нитридах плотность поверхностных состояний существенно меньше, чем, например, у GaAs, и Ферми вследствие этого уровень не закреплен на поверхности полупроводника. Следовательно, высота потенциального барьера в контактах металл-полупроводник должна в первую очередь зависеть от работы выхода электронов из металла. Кроме того, на параметры контактов сильное влияние оказывает наличие собственных окислов и гидроксидов на поверхности. Для их удаления обычно используются обработка в царской водке.

Для нитридных соединений омические и близкие к омическим контакты были получены для металлов Sc, Hf, Zr, Al, V, Ti, Cr, W и Mo c относительно низкой работой выхода по сравнению энергией сродства электронов в полупроводнике ($\Phi_M < X$). Поэтому в случае твердых растворов Al_xGa_{1-x}N тип контакта очень сильно зависит от доли содержания алюминия (*x*), так как при его увеличении сильно уменьшается сродство к электрону (в этом полупроводнике, что показано на рисунке 2. Для сравнения на этом же рисунке показано значение работы выхода 3.95 эВ для наиболее часто используемого в качестве контакта металла – титана.



Рис. 2. Зависимость сродства к электрону от доли содержания Al в AlGaN. Красной линией показано сродство к электрону Al_xGa_{1-x}N в зависимости от x, черной линией показана работа выхода из Ti.

Переход к выполнению условия $\Phi_M > X$ приводит к образованию потенциального барьера для электронов, что и определяет неомическое поведение контактов Ti\Al к слоям Al_xGa_{1-x}N с x>0.6 без дополнительной термообработки. Получение низкоомных омических контактов в этом случае возможно только с помощью быстрого высокотемпературного отжига (БВО) контактов при температурах выше 700°С. Высокая химическая активность металлов обуславливает использование многослойных систем металлизаций, например, Ti\Al\Ti\Au. В этой системе слой Au предотвращает окисление Ti\Al, а барьерный слой Ti подавляет диффузию Au в Al с образованием дефектного интерметаллида Al₂Au.

Уменьшение высоты потенциального барьера между металлом и полупроводником также может наблюдаться вследствие образования различных интерметаллических фаз и соединений в процессе БВО. Эти процессы иллюстрируются на рисунке 3, на котором показано, что на границе Ti/AlGaN происходит реакция обмена Al-Ga-Ti с образованием TiN, имеющего проводимость больше в 1.3 раза по сравнению с Ті. Кроме того, более высокая энтальпия образования TiN по сравнению с GaN (-265,5 и -110,9 соответственно) приводит К диффузии кДж/моль атомов азота ИЗ полупроводника AlGaN в металл. Это приводит к образованию TiN в контактном металле, а в приконтактном слое полупроводника образуются вакансии азота. Важно, что последние являются донорами, что приводит к образованию приконтакного сильнолегированного слоя n⁺-AlGaN, показанного на рис.3b. Близость этого полупроводникового вырожденного к металлу контакта обеспечивает возможность туннелирования слоя носителей заряда через образующийся потенциальный барьер [3]. Однако, скорость описанной диффузии из слоев AlGaN с повышением содержания Al снижается вследствие возрастания энтальпия образования этих соединений вплоть до максимального значения в AlN (-318,8 кДж/моль).



Рис. 3. Зонные диаграммы контактов Металл-AlGaN с барьером Шоттки: а) после осаждения металла и b) после отжига, приводящего к диффузии атомов азота из полупроводника в металл с образованием в первом приконтактного п-вырожденного слоя из вакансий азота (b).

Слои Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si с толщиной примерно 600 нм были выращены методом плазменно-активированной молекулярно-лучевой эпитаксии системы на подложках с-сапфира. Для достижения атомарно-гладкой и свободной от капель поверхности слоев AlGaN использовались металлобогащенных условия с периодическими перерывами их роста.

Контактные и удельные сопротивления контактов измерялись с помощью метода линейной передачи (ТЛМ). Измерения этим методом проводились в меза-структурах с различным расстоянием между прямоугольными контактными площадками $L_i=100, 80, 40$ и 20 мкм при одинаковых значениях длины d=100 мкм и ширины W=300 мкм площадок, показанных на рис.4а.

Меза-структуры с высотой профиля 300 нм изготавливались с помощью контактной фотолитографии и реактивного ионно-плазменного травления в реакторе с индуктивно-связанной плазмой с высокой концентрацией активных ионов и радикалов BCl₃. Многослойные контакты Ti(25 нм)\Al(80-250 нм)\Ti(60 нм)\Au(100 нм) наносились методом взрывной (обратной) фотолитографии и с использованием установки вакуумного терморезистивного распыления. БВО контактов проводился на установке SemiTeq RTA 1000 с температурой отжига в пределах 700-1000°C и продолжительностью 30-180 сек. Для измерений сопротивлений использовался цифровой характериограф Keysight B2901A.



Рис.4. (а) Схематическая структуры для измерений ТЛМ и методом и фотографическое изображение контактных площадок, используемых в этом методе; (b) зависимость измеренных значений сопротивлений от расстояния между контактными площадками. На рисунке приведены основные формулы расчета различных сопротивлений.

Главным фактором, определяющим параметры контактов, соотношение толщин слоев металлизации, и оптимизация их значений становилась сложной задачей при увеличении числа слоев.

На рис.4(b) показано измеренное полное сопротивление в зависимости от межконтактного расстояния $R_T(l) = 2R_c + \frac{R_S l}{W}$, где $R_c = \frac{R_S L_T}{W}$ – измеренное контактное сопротивление, R_S – поверхностное сопротивление слоя AlGaN, L_T – так называемая «длина переноса», которая определяется точкой пересечения интерполяционной линии $R_T(l)$ с осью абсцисс [4]. Предположение о равномерном распределении R_S по площади измерений и точности измерений неравенства $2L_T < d$, W >> d позволили воспользоваться зависимостью для удельного контактного сопротивления $\rho_c = R_S L_T^2$ Ом×см². Кроме того, для характеристики контактного сопротивления использовались значения $r_C = R_C W$ Ом×мм.

1.1.1 Оптимизация температуры и времени вжигания контакта Ti/Al/Ti/Au

Слои Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si, легированные при максимальной температуре Siячейки 1290°C продемонстрировали концентрацию электронов выше 10^{18} см⁻³. В первых измерениях исследовались контакты со стандартным соотношением толщин Ti/Al ~1/2.5 [6]. Напыленные многослойные контакты высокоомные неомические вольт-амперные характеристики, которые становились омическими только после БТО. На рис. 5(a, b) показаны зависимости г_C и ρ_C этих слоев от температуры и длительности БТО соответственно, которые указывают на появление омического контакта при температурах выше 700°C.



Рис.5. Зависимость контактного сопротивления (r_C, Oм×мм) и удельного контактного сопротивления (ρ_C, Oм×см²) от температуры БТО (а) и продолжительность БТО при 900°С (b). РЭМ-изображения поверхности контактов (c). Распределение контактных сопротивлений по площадям двухдюймовых подложек (d). Точки - результаты экспериментов, линии – аппроксимации.

Минимальное удельное контактное сопротивление ниже 10⁻³ Ом×см² наблюдалось в слоях, отожженных при температуре 900°С в течении 60 секунд [A5]. Дальнейшее повышение температуры не приводило к существенному снижению контактного сопротивления, но при этом сильно ухудшалась морфология поверхности контактных площадок (см. рис.5, с). На рис.5d показано, что при малых длительностях БТО (<60 с) наблюдалась сильные неоднородности контактных сопротивлений по поверхности образцов, а при больших длительностях сопротивления возрастали. Поэтому в качестве оптимального значения этого параметра было выбрано 60 сек.

Полученные результаты согласуются с общим представлением об образовании омических контактов к слоям Al_xGa_{1-x}N с высоким содержанием алюминия, где этому процессу препятствует меньшее сродство к электрону в тройных соединениях по сравнению с работой выхода титана, тогда как в бинарных соединениях GaN данная проблема полностью отсутствует. При этом появление омического контакта по литературным данным [5], связано с

12

диффузией атомов азота из AlGaN в слой Ti. Улучшение контакта связано с появлением вакансий азота вблизи границы раздела металлов. Эти вакансии создают донорные состояния, закрепляя уровень Ферми и тем самым создавая туннельный переход, который снижает контактное сопротивление. даже при найденных оптимальных условиях БТО контакта Ti/Al/Ti/Au к слою Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si его контактное сопротивление на три порядка превышает аналогичное сопротивление для этого контакта к GaN:Si, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации.

1.1.2 Оптимизация толщины Al в контакте Ti/Al/Ti/Au

В дальнейшем производились исследования омических контактов к слоям $Al_{0.7}Ga_{0.3}N$:Si, легированных с использованием относительно низкой температуры Si-ячейки равной 1240°C, что приводило к концентрации электронов ы слоях ниже 10^{17} см⁻³. На рис.5а показаны сильные зависимости $r_{\rm C}$ и $\rho_{\rm C}$ от толщины Al к контактной системе Ti/Al/Ti/Au. Они демонстрируют снижение контактного сопротивления более чем в 5 раз при увеличении толщины Al от стандартного значения 80 нм до 250 нм при соотношении толщин Ti/Al 2,5 и 10 соответственно.

Полученные результаты могут быть объяснены моделью, учитывающей слишком сильное взаимодействие Ti с AlGaN при высоких температурах БТО [7]. Это может приводить к локальной трансформации тройного сплава AlGaN в высокодефектную фазу Al+Ti+N, которая обуславливает высокие контактные сопротивления. Поэтому необходимо найти способ снизить высокую реакционную способность Ті, и эту роль может сыграть его реакция с верхним А1 в многокомпонентной металлизации. Действительно, Al в многокомпонентных контактных системах может сплавляться с нижним подслоем Ті, что приводит к снижению реакционной способности последнего. Этот механизм объясняет влияние толщины Al на сопротивление Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si/Ti/Al/Ti/Au контактное В системах с относительно низкой концентрацией электронов ниже 10^{17} см⁻³.

13

Предложенная модель подтверждается сравнительными измерениями температурных зависимостей контактных сопротивлений сильно (> 10¹⁸ см⁻³) и слабо (<10¹⁷ см⁻³) слоев Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si с одинаковыми Ti(20 нм)/Al(250 нм)/Ti/Au контактами. Из рис.6,b видно, что только слабо легированный слой демонстрирует четкую температурную зависимость в диапазоне температур 900-1000°C, тогда как сильнолегированный слой такой зависимости не обнаруживает.



Рис.6. Зависимость контактного и удельного сопротивления от толщины Al (a). Зависимость контактного и удельного сопротивления Al_{0,7}Ga_{0,3}N от температуры БТО для : 1 – n>10¹⁸ см⁻³; 2 – n<10¹⁷ см⁻³ (b)

Следует отметить, что слои $Al_xGa_{1-x}N$:Si с x>0.7, используемые в УФСсветодиодах и фотодетекторах с длиной волны менее 250 нм, обычно имеют концентрацию электронов ниже 10^{17} см⁻³ из-за высокой энергии активации легирующей примеси Si в таких слоях. Поэтому разработанные контакты для слаболегированных слоев AlGaN будут полезны при изготовлении таких устройств.

Глава 2. Разработка технологии формирования 3D-2D гетероструктур с монослойными квантовыми ямами GaN/AIN методом двухстадийного плазменного и химического травления

Одной из главных тенденций развития оптоэлектронных приборов является уменьшение их размеров и для их изготовления необходима разработка все более прецизионных методов травления полупроводниковых материалов с точностью до нескольких нанометров. Травление можно проводить, во-первых, с помощью т.н. «мокрого» травления, в котором используются различные жидкие химические растворы. Кроме того, широко используются различные методы т.н. «сухого» травления в химически активных газах и парах. В число этих методов входит травление с использованием различных плазменных сред инертных и химически активных газов.

В большинстве случаев для травления полупроводникового материала необходимо помощью фотолитографического ИЗГОТОВИТЬ с процесса фоторезистивную маску. Однако при травлении AlN с высокой энергией ковалентной связи необходимо учитывать низкие скорости его травления как для мокрого, так и для плазменного травлений. Поэтому, необходимым условием успешного травления полупроводникового материала на достаточно большую глубину является использование, кроме фоторезистивных масок дополнительных материалов стойких к травлению. Использование таких дополнительных масок повышает селективность процесса травления, и с этой целью используются, как правило, химически стойкие соединения или металл. Наибольшее распространение получили SiO₂ и Cr. В настоящей работе использовалась хромовая маска, на которой методом прямой фотолитографии формировался заданный рисунок.

Наиболее важными характеристиками процесса травления являются однородность, селективность и результирующий профиль после травления материала. Для процесса травления необходимо обеспечить постоянную скорость травления. Высокая селективность травления полупроводникового материала по отношению к материалу маски позволяет снижать толщину последних, что обеспечивает более высокое разрешение топологического рисунка и меньшую шероховатость. Кроме того, высокая стойкость маски необходима для проведения длительных процессов травления.

Процессы травления могут быть изотропными и анизотропными. Изотропное травление убирает материал равномерно во всех направлениях, в

то время как анизотропное травление в идеале происходит только в одном направлении. Хотя жидкостное травление большинства полупроводниковых материалов протекает изотропно, травление AlN в щелочных и кислотных травителях происходит анизотропно в различных кристаллографических направлениях. В случае плазмохимического травления большинство процессов характеризуются высокой анизотропией.

Жидкостное травление и сухое травление имеют противоположные Первые процессы достоинства И недостатки. дешевы И позволяют одновременно обрабатывать большие партии пластин. Однако высокая селективность травления жидкостного может привести к проблеме нестабильного и неоднородного начала травления, если на поверхности обрабатываемой пластин присутствует окисел или другие загрязнения. С другой стороны, методы сухого травления требуют дорогостоящего оборудования и эти установки имеют меньшую производительность по сравнению с жидкостным травлением. Кроме того, для плазменных процессов травления достижение высокой селективности может быть проблематичным скоростей травления. Уникальным вследствие типичных высоких достоинством плазменного травления является возможность изменять угол наклона боковой стенки путем настройки параметров процессов, что принципиально невозможно для жидкостного травления.

Гетероструктуры с монослойными (MC) КЯ GaN/AlN в настоящее перспективным материалом УФСвремя считаются ДЛЯ создания светоизлучающих устройств. Уникальной особенностью этих атомно-тонких квантовых ям GaN, кроме подавления паразитных эффектов Штарка и ТЕ/ТМ переключения поляризационных мод, является высокая энергия связи приводит к высокой квантовой экситонов (~250 мэВ) в них, что эффективности излучения вплоть до комнатной температуры. Однако свойства собственные этих экситонов существенно маскируются неоднородным уширением, вызванным, в частности, флуктуациями толщины

16

квантовых ям. В работе для уменьшения этого эффекта была поставлена задача изготовления цилиндрических наноколонн AlN диаметром от 50 до 5000 нм с одиночной квантовой ямой. С этой целью разрабатывалась *top-down* технология двухстадийного плазменного и последующего химического (жидкостное) травления слоев AlN на подложках *c*-Al₂O₃ с исходной маской, полученной с помощью стандартной оптической фотолитографии.

2.1 Реактивное ионное плазмо-химическое травление

Упорядоченные массивы наноколонн с одиночными квантовыми ямами в системе материалов (Al,Ga)N активно исследуются для создания на их основе эмиттеров одиночных фотонов в ультрафиолетовом-С диапазоне. На основе таких эмиттеров с диаметром активной (светоизлучающей) области < 100НМ возможно создание квантовых регистров ДЛЯ квантовых компьютеров. Также они перспективны для развития новых методов квантовой криптографии, обеспечивающих больший уровень безопасности в сравнении с классическими методами криптографии. Уникальной чертой приборов на основе соединений (Al,Ga)N является возможность их работы при высоких температурах — вплоть до комнатной.

В большинстве работ формирования 3D для наноструктур используются нанолитографические методы создания масок, включая электронно-лучевую литографию и наноимпринтинг. Эти методы, хотя и обеспечивают необходимое пространственно-селективное травление исходных планарных структур, но имеют ряд недостатков по сравнению с оптической литографией. В первую очередь они связаны с малыми площадями обрабатываемых структур для электронной литографии и ограниченным ресурсом использования матриц наноимпринтинга.

Гетероструктуры с одиночной КЯ AlN/GaN/AlN была выращена с помощью плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии. Для роста буферного слоя AlN/c-Al₂O₃ толщиной 1600 нм при температуре подложки T=780°C использовался метод металл-модулированной эпитаксии, после которого осаждалась КЯ GaN с номинальной толщиной 1.1 MC

17

(T=690°C) и верхний барьерный слой AlN (1000 нм, T=780°C). Все слои выращивались в металл-обогащенных условиях при соотношениях потоков третьей и пятой группы Al/N₂*=1.1 и Ga/N₂*=2.1, что обеспечило двумерный механизм роста.

Для наноколонн AlN на образце создания методом прямой фотолитографии создавалась металлическая маска. На первом этапе напылялся сплошной слой Cr ~1000 Å, из которого методом оптической контактной литографии с использованием негативного фоторезиста задавалась топология стойких металлических масок для последующего двухстадийного жидкостного и плазмохимического травления наноколонн разного диаметра. Схематическая последовательность изготовления наноколонн представлена на рис.7 [А4].



Рис.7. Планарные гетероструктуры с квантовой ямой GaN/AlN, выращенные на «высокотемпературном» (BT) буферном слое AlN (а) и «низкотемпературном» (HT) буферном слое AlN (b). Схематические изображения упорядоченных массивов наноколонок после первого этапа плазмохимического травления (с) и второго этапа химического (жидкостного) травления в 10% КОН (d).

В изготовлении наноколонн AlN важную роль играют оба процесса травления. В процессе первичного травления AIN с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП) материал травится В режиме реактивного ионно-плазменного травления в результате комбинированного воздействия реактивных радикалов И ионной бомбардировки [8]. Использование этого режима обусловлено возможностью достижения высокой анизотропии травления, что невозможно при жидкостном травлении. Однако в процессе плазмохимического травления сложно добиться вертикальности боковых стенок наноколонн. В данной работе это травление исходных планарных слоев AlN производилось в плазме таких газов как BCl₃ или Cl₂. Скорость травления полупроводниковых материалов сложным образом зависит от массового расхода газа, мощности BЧ-разряда и других параметров процесса. При постоянной мощности разряда, повышение расхода газа, как правило, приводит к возрастанию скорости химического реактивного травления, что показано на рисунке 8 для травления в BCl₃ и Cl₂. Это возрастание объясняется повышением концентраций реактивных частиц в реакторе.



Рис.8. Зависимость скоростей травления AlN в зависимости от расходов различных газов: BCl₃ (слева) и Cl₂ (справа) .

Для процесса травления можно разделить на два механизма разрыва поверхностных связей травящегося материала. В первом это происходит в результате реактивного взаимодействия между твердотельным материалом и химически активными частицами травителя в газовой фазе. Второй механизм физической результат бомбардировки реализуется как поверхности высокоэнергетичными частицами (ионами). При увеличении скорости потока химическое реактивное травление все более доминирует над вторым механизмом физической бомбардировки, поскольку в этом случае возрастает в первую очередь концентрация нейтральных химически активных частиц, а энергия ионов, как и их концентрация, как правило, снижается. В результате скорость травления пленки AlN увеличивается. Из рисунка 8 следует, что данное смещение более явно наблюдается для травления в хлоре по сравнению с травлением в BCl₃.

Необходимо также отметить, что с увеличением скорости травления AlN в Cl₂ плазме уменьшается угол наклона боковой стенки, что демонстрируется на рисунке 9.



Рис. 9. РЭМ изображения потравленных наноколонн в плазме различных газов: BCl₃ (слева) и Cl₂ (справа).

С увеличением расходов Cl₂ и BCl₃ углы боковых стенок наноколонн AIN уменьшаются. Однако, при изменении ВЧ-плазмы мощности наблюдалось немонотонное изменение этого угла, что, по-видимому, вызвано проявлениями различных механизмов травления высокоэнергичными частицами - ионами. При начальном увеличении мощности плазмы возрастают как энергия частиц, так и вертикальная компонента их скорости по отношению к поверхности подложки. Поэтому в этом случае наблюдается возрастание скорости физического (ионного) травления AlN в вертикальном направлении. Однако, при дальнейшем увеличении мощности наблюдается эффект косого травления вследствие возрастания скорости ионов и в латеральных направлениях.

Отметим, что рисунка 9 также следует, что при возрастании скорости травления наблюдается деградация шероховатости поверхности. Поскольку, как будет показано в следующей главе, шероховатось поверхности может быть существенно снижена при дальнейшем химическом травлении, то травление AlN в чистой хлорной плазме, позволяющее получать более вертикальные стенки наноколонн, следует признать оптимальным.

2.2 Разработка химического травление AIN

Жидкостное травление AlN в щелочном растворе происходит согласно реакции:

 $AlN + OH^- + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_4^- + NH_3.$

В процессах постростовой обработки широко используются водные растворы КОН, ТМАГ, которые обеспечивают проявление фоторезистов, а также анизотропное травление Si, нитридов третьей группы [9]. Несмотря на высокую токсичность ТМАГ, отсутствие в нем ионов металлов, делает этот травитель пригодным для использования в средах, где изготавливаются высокочувствительные полупроводниковые приборы и не допускается загрязнение вредными металлами.

Жидкостное травление AlN в КОН характеризуется сильной зависимостью ОТ полярности поверхности - травление N-полярной поверхности КОН происходит примерно в 1000 раз быстрее, чем травление Alполярной поверхности, которая практически инертна. Это, в частности, используется для определения полярности выращенных слоев AlN. Несколько меньшая анизотропия травления наблюдается для неполярных {10-10}, {11-20} и полуполярных кристаллографических плоскостей с ориентациями {10-1-1}, {10-1-2} и др. по отношению Аl-полярной плоскости. Все нитридные соединение А³N, выращенные на гетероэпитаксиальных подложках (с-сапфир, SiC, Si(111), имеют высокую поверхностную плотность выходов прорастающих дислокаций 10⁸-10¹⁰см⁻². В местах этих выходов образуются v-образные T.H. дефекты, представляющие собой инвертированные гексагональные пирамиды с гранями-плоскостями с полуполярной ориентацией. Поэтому жидкостное травление в первую очередь происходит в этих дефектах и со временем наблюдается увеличение их латеральных размеров и глубины [10]. В результате образуются локальные вытравленные области гексагональной формы с латеральными размерами до нескольких десятков микрон, между которыми сохраняется исходный материал AlN(0001), как показано на рисунке 10.



Рис. 10. РЭМ изображение образцов после химического травления в КОН На рисунке 11 продемонстрирована схема травления AlN в 10% растворе КОН и РЭМ изображения



Рис.11. (а) Схематическое изображение морфологии усеченной микропирамиды AlN, (b) иллюстрация процесса химического травления боковой поверхности наноколонны AlN, (c) наноколонна AlN после плазмо-химического травления, (d) наноколонна AlN после травления в 10% водном растворе КОН при T=90°C в течении 30 мин.
Энергия активации (*E*_a) жидкостного травления определяется с

помощью уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где k – скорость реакции (травления), A – константа скорости, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура [11]. Несмотря на широкую вариативность скоростей травления, значения тепловой энергии активации жидкостного травления AlN в большинстве исследований варьируются в узком диапазоне от 57 до 77 кДж/моль. Следовательно, эта энергия активации, по-видимому, слабо зависит от качества пленки, кристаллической структуры и метода роста.

И структуры, продемонстрировали УФ-С оптическое излучение в диапазоне 227-260 нм. Развитая технология формирования индивидуальных наноколонн с монослойными ОКЯ GaN/AlN позволила продемонстрировать одиночные узкие линии в диапазоне 235-240 нм.

2.3 Измерения спектров фотолюминесценции наноколонн с одиночными квантовыми ямами

Начальные измерения спектров микрофотолюминесценции планарных гетероструктуры с одиночной квантовой ямой GaN_{1.5}/AlN обнаружили широкий одиночный пик с полушириной ~150мэВ в диапазоне энергий от 5.1 до 5.4 эB. Однако, спектры микрофотолюминесценции одиночной наноколонки, изготовленной из этого слоя, демонстрировали принципиально другой спектр, который состоял из набора очень узких линий (с полушириной каждой линии менее ЗмэВ), которые в результате измерений спектров с временным разрешением и их температурных зависимостей были связаны с излучением одиночных локализованных экситонов. Таким образом, было показана перспективность дальнешей разработки источников одиночных фотонов в ультрафиолетовом диапазоне на основе полученных наноколонок AlN с одиночными монослойными квантовыми ямами GaN.



Рис. 12. Спектры микрофотолюминесценции планарного слоя AlN с одиночной квантовой ямой GaN (слева) и изготовленной их этого слоя индивидуальной наноколонки с той же одиночной квантовой ямой (справа). На вставках приведены РЭМ-изображения слоя и наноколонки.

Заключение

В результате в данной работе разработаны технологии создания омических контактов и контактов Шоттки к выращенной гетероструктуре солнечно-слепого фотодиода Шоттки Al_{0.55}Ga_{0.35}N:Si/Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si⁺/AlN/с-Al₂O₃.

В качестве омического контакта к низкоомному слою $Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si^+$ разработана технология напыления многослойного контакта Ti(25 нм)/Al(80-250 нм)/ Ti(60 нм)/Au(100 нм), который становился омическим лишь после кратковременного вжигания при температурах более 800°C. В ходе работы были подобраны оптимальные температура быстрого термического отжига - 900°C, времени отжига – 60 сек, толщина Al слоя в контактной системе равное 250 нм. Для слоя $Al_{0.7}Ga_{0.3}N:Si$ с концентраций электронов $5\cdot10^{18}$ см⁻³ достигнуто удельное контактное сопротивление ~ $1\cdot10^{-3}$ Ом·см² [A3].

В данной работе также была разработана технология двухстадийного травления слоев AlN с одиночной квантовой ямой GaN. На первой стадии с помощью реактивного ионно-плазменного травления с использованием BCl₃

или Cl₂ формировались первичные микроколонны AlN. Во второй стадии проводилось химическое травление этих микроколонн в селективном травителе КОН, что позволило получить наноколонки с диаметром от 50 до 300 нм.

Измерения спектров фотолюминесценции показал переход от спектров в УФ-С диапазоне длин волн около 240 нм с широким пиком с полушириной 150 мэВ для планарных слоев с одиночной квантовой ямой к спектрам в этом же диапазоне, состоящим из набора узких линий с полушириной каждой менее ЗмэВ, что связано с излучением одиночных локализованных экситонов. Это позволяет надеяться на использование этих наноколонн в качестве источников одиночных фотонов в УФ-солнечно-слепой области спектра.

Список публикаций по теме работы

А1) Жмерик В.Н., Европейцев Е.А., Нечаев Д.В., Семенов А.Н., Березина Д.С., Кулагина М.М., Шубина Т.В., Полупроводниковые триггерные эмиттеры одиночных фотонов в солнечно-слепом ультрафиолетовом диапазоне для защищенных космических и атмосферных линий связи, наноиндустрия. 2021. Т.14 №57 (107). с. 717-719.

A2) Березина Д.С., Семенов А.Н., Кулагина М.М., Смирнова И.П., Задиранов Ю.М., Нечаев Д.В., Трошков С.И., Жмерик В.Н. Оптимизация омических контактов для создания солнечно-слепых (λ<290нм) диодов Шоттки с высокой спектральной чувствительностью, Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника, тезисы докладов Всероссийской научной молодежной конференции., Санкт-Петербург, 2022. с.95.

А3) Семенов А.Н., Нечаев Д.В., Березина Д.С., Смирнова И.П., Кулагина М.М., Контрош Е.В., Прудченко К.К., Калиновский В.С., Нагорный А.В., Луценко Е.В., Жмерик В.Н., Солнечно-слепые фотодиоды Шоттки на основе AlGaN гетероструктур, выращенные плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксией, Опто-, микро- и СВЧ-электроника 2022. Сборник статей II Международной научно-технической конференции. Минск, 2022. с. 201-209.

A4) Evropeitsev E., Nechaev D., Jmerik V., Zadiranov Yu., Kulagina M., Troshkov S., Guseva Yu., Berezina D., Shubina T., Toropov A., Single-exiton photoluminescence in a GaN monolayer inside an AlN nanocolumn, Nanomaterials. 2023. T.13. №14. C.2053.

A5) Semenov A.N., Nechaev D.V., Berezina D.S., Guseva Yu.A., Kulagina M.M., Smirnova I.P., Zadiranov Yu.M., Troshkov S.I., Shmidt N.M., Formation of ohmic contacts to n-Al_xGa_{1-x}N:Si layers with a high aluminium content, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2023. T.16. №S1.3. c.182-187/

Список литературы

- [1] N. Biyikli, O. Aytur, I. Kimukin, T. Tut, E. Ozbay Solar-blind AlGaN-based Schottky photodiodes with low noise and high detectivity. Applied Physics Letters, 81(17), p.3272
- [2] Троян П.Е. Твердотельная электроника [Учебное пособие]/ П.Е. Троян. Томск: ТУСУР, 2006, - с.312
- [3] Basu, A. Mo/Al/Mo/Au ohmic contact scheme for AlxGa1-xN/GaN high electron mobility transistors annealed at 500°C / A. Basu, F. M. Mohammed, S. Guo, B. Peres, I. Adesida // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. V. 24. №. 2. P. L16–L18
- [4] Reeves G.K., Harrison H.B., Obtaining the specific contact resistance from transmission line model measurements. IEEE Electr. Dev. Leter. 3 (1982) 111– 113.
- [5] Liang Y.-H., Towe E., Progress in efficient doping of high aluminum-containing group III-nitrides. Appl. Phys. Rev. 5 (2018) 011107.
- [6] Fitih M. Mohammed, Liang Wang, Ilesanmi Adesida, Eddie Piner, The role of barrier layer on Ohmic performance of Ti/Al-based contact metallizations on AlGaN/GaN heterostructures, J. Appl. Phys. 100, 023708 2006,
- [7] B. Van Daele, G. Van Tendeloo, W. Ruythooren, J. Derluyn, M. R.Leys, M. Germain The role of Al on Ohmic contact formation on n-type GaN and AlGaN/GaN, Appl. Phys. Lett., 87, 061905, 2005.
- [8] K. Nojiri: Dry Etching Technology for Semiconductors (Springer International publishing, Swizerland, 2015).
- [9] J.R. Mileham, S. J. Pearton, C.R. Abernathy, J.D. MacKenzie, R.J. Shul, S.P. Kilcoyne Wet chemical etching of AlN, Appl. Phys. Lett. 67, 1119, 1995.
- [10] Yong ha Choi, Kwang Heon Baik, Rakjun Choi, Jeongtak Oh, Jihyun Kim Photo-Enhanced Acid Chemical Etching of High-Quality Aluminium Nitride

Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 8(3) N42-N46, 2019.

[11] M. Uehara, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama: Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, *Ceram. Int.* 47(11), 16029 (2021). DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.177.